



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LEANDRO DOS SANTOS SILVA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ESTUDO CINÉTICO DA
DEGRADAÇÃO DE RESÍDUO QUÍMICO CONTENDO AZOCORANTE PELA
REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON**

AREIA – PB
2018

LEANDRO DOS SANTOS SILVA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ESTUDO CINÉTICO DA
DEGRADAÇÃO DE RESÍDUO QUÍMICO CONTENDO AZOCORANTE PELA
REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para à obtenção do título Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Rufino

AREIA – PB
2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Leandro dos Santos.

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ESTUDO CINÉTICO DA
DEGRADAÇÃO DE RESÍDUO QUÍMICO CONTENDO AZOCORANTE PELA
REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON / Leandro Dos Santos
Silva. - João Pessoa, 2018.

45 f.

Orientação: José Luiz Rufino,
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Reação de Fenton.
3. Reação Foto-Fenton. 4. Azocorante. 5. Resíduo
Laboratorial. I. Rufino, José Luiz. II. . III. Título.

UFPB/CCA-AREIA


LEANDRO DOS SANTOS SILVA

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO
DE RESÍDUO QUÍMICO CONTENDO AZOCORANTE PELA REAÇÃO DE FENTON E
FOTO-FENTON


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para a obtenção do título Bacharel em
Química.

Aprovado em 16/07/18

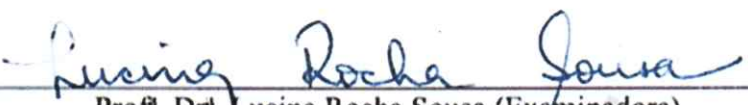
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Luiz Rufino (Orientador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



M^a. Tereziana Silva da Costa (Examinadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof^a. Dr^a. Lucina Rocha Sousa (Examinadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dedico este trabalho a minha mãe, por ter me criado da melhor forma possível, por ter me educado e feito a pessoa que sou e que embora não saiba ser o melhor filho do mundo, sei que tive a melhor pessoa do mundo para ser a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Luiz Rufino pela confiança, orientação e oportunidade de realizar este trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Lucina Rocha Sousa por todo o apoio e auxílio na realização desta pesquisa.

A Prof^a. Dr^a. Maria Betania Hermenegildo por todo o auxílio em minha jornada acadêmica, mesmo quando não tinha a menor obrigação.

Ao Prof. Dr. Lazaro de Souto Araújo pela amizade, confiança e trabalhos realizados em conjunto.

A técnica Mr^a Tereziana Silva por toda a amizade e inspiração profissional.

Ao eterno amigo Ewerton Matias de Lima por toda a amizade e apoio, mesmo nos piores momentos.

A toda minha família por apoiarem meus estudos e sempre acreditarem em mim.

A todos os meus amigos por estarem sempre próximos e que de certa forma me inspiraram a chegar ao fim desta jornada e ao começo de uma nova.

E a todos as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Acompanhando o crescente aumento industrial, como também o aumento nas pesquisas em laboratórios de ensino e centros de pesquisas, está o crescente aumento de resíduos químicos, tornando-se uma preocupação ambiental. Muitos destes resíduos químicos, denominados poluentes emergentes, são resistentes à biodegradação natural e aos métodos convencionais de tratamento. Dentre as novas alternativas de tratamento estudadas, encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os mesmos, são processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, capazes de mineralizar a matéria orgânica. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação dos POAs (reação Fenton e Foto-Fenton) no tratamento do resíduo químico contendo azocorante, proveniente de pesquisa já realizada no Laboratório de Química Analítica (LQA) do Departamento de Química e Física (DQF), Centro de Ciências Agrárias (CCA), Campus II da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os fatores, concentração de Fe^{2+} e concentração de H_2O_2 , foram otimizados realizando um planejamento fatorial e avaliados em dois níveis com ponto central, mantendo-se o pH em $2,98 \pm 0,07$ e temperatura média de $23,5 \pm 2,6$ °C. Após 3,0 horas de experimento, a diferença de degradação entre as reações de Fenton e Foto-Fenton foi significativa, sendo as porcentagens de degradação respectivamente 51,1% e 89,2%, utilizando os parâmetros do ponto central. Com o emprego do planejamento fatorial na reação Foto-Fenton, foi possível determinar as melhores condições experimentais ($82,13 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $5453,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2) para a degradação do corante. Com as melhores condições, após transcorrido 1,5 horas de reação, foi atingido 58,49% de degradação do resíduo e em 5 horas, 96,08%. O valor máximo de degradação foi atingido após 8 horas, com 98,96%.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Reação de Fenton, Reação Foto-Fenton, Azocorante, Resíduo Laboratorial

ABSTRACT

Accompanying the growing industrial increase, as well as the increase in research in teaching laboratories and research centers, is the increasing increase of chemical residues, becoming an environmental concern. Many of these chemical wastes, called emergent pollutants, are resistant to natural biodegradation and to conventional treatment methods. Among the new treatment alternatives studied are the Advanced Oxidative Processes (AOPs). They are processes with the potential to produce hydroxyl radicals (OH), highly oxidizing species capable of mineralizing organic matter. Thus, the objective of this work was to study the application of AOPs (Fenton and Photo-Fenton) in the treatment of the chemical residue containing Azo Dye, from a research already performed in the Laboratório de Química Analítica (LQA) of the Departamento de Química e Física (DQF), Centro de Ciências Agrárias (CCA), Campos II of the Universidade Federal da Paraíba (UFPB). The factors, concentration of Fe^{2+} and concentration of H_2O_2 , were optimized by performing a factorial design and evaluated at two levels with a central point, maintaining the pH at 2.98 ± 0.07 and a mean temperature of 23.5 ± 2.6 °C. After 3.0 hours of experimentation, the degradation difference between Fenton and Photo-Fenton reactions was significant, with percentages of degradation being respectively 51.1% and 89.2%, using the central point parameters. With the use of factorial planning in the Photo-Fenton reaction, it was possible to determine the best experimental conditions (82.13 mg L^{-1} of Fe^{2+} and 5453.0 mg L^{-1} of H_2O_2) for the degradation of the dye. With the best conditions, after 1.5 hours of reaction, 58.49% of degradation of the residue was reached and in 5 hours, 96.08%. The maximum value of degradation was reached after 8 hours, with 98.96%.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, Fenton Reaction, Photo-Fenton Reaction, Azo Dyes, Laboratory Waste

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de azocorante presente no resíduo a ser estudado.....	4
Figura 2 – Principais Processos Oxidativos Avançados.....	6
Figura 3 – Dapsona, substância presente em pequenas concentrações no resíduo estudado	9
Figura 4 – 8-Oxiquinolina, substância presente em pequenas concentrações no resíduo de estudo.....	10
Figura 5 – Lâmpada negra de emissão de radiação eletromagnética UVA em 365 nm.....	10
Figura 6 – Reator de radiação ultravioleta	11
Figura 7 – Reator fechado por uma tampa de isopor.....	11
Figura 8 – Espectros de absorção de 200 – 400 nm gerado nos ensaios preliminares de 0,0 a 5,0 horas para as reações de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton.....	13
Figura 9 – Varredura no espectro eletromagnético de 200 a 800 nm para o corante padrão (C.P.), para o corante utilizado na reação de Fenton no tempo 0 (R.F.0h), Foto-Fenton no tempo 0 horas (F.F.0h), peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e sulfato ferroso (FeSO ₄).....	14
Figura 10 – Gráficos de absorbância versus comprimento de onda (nm) para as medidas nos tempos de 0,0 horas à 5,0 horas dos experimentos da (a) reação de Fenton e (b) Foto-Fenton	15
Figura 11 – Gráfico das (a) absorbâncias em função do tempo e da (b) porcentagem de degradação em função do tempo para ambas as reações de Fenton (RF) e Foto-Fenton (FF).15	
Figura 12 – Tubos de ensaios contendo as alíquotas removidas da solução da reação de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton.....	16
Figura 13 – Gráficos de Absorbância versus Comprimento de Onda (300-650 nm) para as medidas nos tempos de 0,0 horas à 5,0 horas dos experimentos da (a) reação de Fenton e (b) Foto-Fenton	17
Figura 14 – Dados espectrofotométricos do planejamento fatorial 2 ²	18
Figura 15 – Porcentagem de degradação em 525 nm de 0,0 à 5,0 horas.....	19
Figura 16 – Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados.....	20
Figura 17 – Superfície de Resposta da degradação do corante, após 1,5 horas, frente às concentrações de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂	22
Figura 18 – Superfície de Contorno da degradação do corante, após 1,5 horas, frente às concentrações de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂	22
Figura 19 – Absorbâncias versus comprimento de onda (nm) em função do tempo (0,0 à 5,0 horas) para o resíduo.....	23

Figura 20 – Absorbâncias versus comprimento de onda (nm) em função do tempo (0,0 à 10,0 horas) para o resíduo.....	23
Figura 21 – Acompanhamento da degradação do resíduo em 525 nm de 0,0 à 10,0 horas	24
Figura 22 – Espectro de absorbâncias do NaNO_2 (linha preta) e do resíduo (linha vermelha) após 2 dias de reação	25
Figura 23 – Gráfico do $\ln(\text{Abs})$ em função do tempo (h) realizado para a reação Foto-Fenton (linha preta) e sua regressão linear (linha vermelha).....	26
Figura 24 – Regressão linear para os dados de absorbância em 525 nm versus o tempo de reação	26
Figura 25 – Absorbâncias obtidas a partir da Equação 12 e absorbâncias experimentais plotadas versus o tempo de reação.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de redução padrão de oxidantes comuns.....	5
Tabela 2 – Fatores, Níveis e o Ponto Central utilizados para o planejamento fatorial 2^k , com k igual à 2	12
Tabela 3 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^K variando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2	12
Tabela 4 – Modelo do Planejamento Fatorial Completo	12
Tabela 5 – Média dos valores das triplicatas em absorbâncias acompanhadas em 525 nm.....	19
Tabela 6 – Resultados da porcentagem de degradação em 525 nm para os experimentos do planejamento fatorial, após 1,5 horas	20
Tabela 7 – Dados numéricos fornecidos pelo Minitab 17 dos efeitos de cada fator e suas interações	21
Tabela 8 – Dados dos coeficientes lineares e angulares para as Equações 10 e 11.....	27
Tabela 9 – Coeficientes angulares em função do tempo para os dados da Figura 25	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.1.1	Objetivo Geral	2
1.1.2	Objetivos Específicos	2
2	REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1	POLUENTES EMERGENTES	3
2.1.1	Fármacos	3
2.1.2	Azocorantes	4
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	5
2.2.1	Reação de Fenton	6
2.2.2	Reação Foto-Fenton	7
2.3	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	8
3	PARTE EXPERIMENTAL	9
3.1	REAGENTES	9
3.2	RESÍDUO EM ESTUDO	9
3.3	REAÇÃO DE FENTON	10
3.4	REAÇÃO FOTO-FENTON	10
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	11
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	ESTUDOS PRELIMINARES DE OTIMIZAÇÃO DO PONTO CENTRAL	13
4.2	PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PADRÃO	17
4.3	APLICAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES AO RESÍDUO	23
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO	25
5	CONCLUSÕES	29
6	REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas na atualidade está em como tratar os resíduos químicos, que em sua grande maioria são gerados pelas indústrias. No entanto, os resíduos gerados pelos laboratórios de ensino e pesquisas também estão atingindo cada vez mais um nível significativo (MARINHO; BOZELLI; ESTEVES, 2011), tornando-se uma preocupação ambiental. Atualmente, pesquisas referentes ao tratamento de efluentes estão voltadas ao tratamento de poluentes emergentes, a preocupação com os mesmos se dá por apresentarem propriedades que impossibilitam ou tornam inviável o uso dos métodos convencionais de tratamento (TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013). Podem ser encontrados como poluentes emergentes os fármacos, esteroides e hormônios, produtos de uso pessoal, antissépticos, surfactantes, retardantes de chama, agentes e aditivos industriais, aditivos de gasolina e produtos de desinfecção (MOREIRA; GONÇALVES, 2013).

Os produtos farmacêuticos ou os compostos farmacologicamente ativos e os seus metabólitos agregam cerca de 3000 compostos diferentes de estrutura muito variada, como principais exemplos podem ser citados os antibióticos, reguladores de lipídios, analgésicos/agentes anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, antineoplásicos, entre outros (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; HUA; BENNETT; LETCHER, 2006).

O acúmulo de produtos farmacêuticos, que em sua grande maioria são de uso humano e veterinário, em meio aquático são baixos, no entanto, são prejudiciais ao meio ambiente e a longo prazo podem oferecer risco potencial para organismos aquáticos e terrestres (BABUPONNUSAMI; MUTHUKIMAR, 2013; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; POSSER, 2016). Esses produtos contêm compostos orgânicos que podem causar efeitos tóxicos, perturbação do sistema endócrino, ser mutagênicos ou potencialmente cancerígeno para humanos, animais e a vida aquática em geral (BABUPONNUSAMI; MUTHUKIMAR, 2013).

Os produtos farmacêuticos são transportados pelos sistemas de esgotos, chegando nas águas superficiais, águas subterrâneas e no solo. Uma boa parte destes produtos são oriundos da urina e/ou defecação humana e animal (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

Além dos fármacos, existe outro grupo de poluente no meio ambiente aquático de grande impacto, que são os corantes de indústrias têxteis, essas indústrias estão entre os maiores usuários de água e produtos químicos complexos gerando grandes volumes de efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002; SOARES et al., 2015). Sendo responsável pela liberação de produtos

orgânicos e inorgânicos no meio ambiente aquático, entre os principais estão os corantes, surfactantes, resinas acrílicas, pigmentos, sabonetes, aditivos, gorduras, ceras, óleos, solventes e sais (CETESB, 2008; SOARES et al., 2015; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013). Os corantes mais amplamente utilizados nas indústrias têxteis, são os pertencentes à família dos azocorantes caracterizados pelo grupamento azo ($-N=N-$) ligado a sistemas aromáticos (KUNZ et al., 2002; SOARES et al., 2015).

Esses compostos podem ser tóxicos e/ou ter baixa biodegradabilidade devido a sua alta estabilidade (TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013), e devido ao seu caráter recalcitrante acarretam ineficácia nos métodos convencionais de tratamentos de água (BABUPONNUSAMI; MUTHUKIMAR, 2013), isso pode ser constatado tanto para os fármacos quanto para os corantes industriais.

Novas metodologias vem sendo implantadas para o tratamento destes poluentes emergentes, entre os quais, as reações de Fenton e Foto-Fenton, caracterizadas como processos oxidativos avançados, vem sendo amplamente utilizadas. Em especial, devido à reação gerar radicais hidroxila ($\cdot OH$), que são altamente reativos e não seletivos, possibilitando a degradação dos poluentes orgânicos em moléculas menores e mais fáceis de passarem por outros procedimentos (LI et al., 2016; POSSER, 2016).

Diante da importância do tratamento adequado e descarte dos resíduos laboratoriais, o presente trabalho visa tratar resíduo químico contendo azocorante proveniente de pesquisa já realizada no Laboratório de Química Analítica (LQA) pertencente à Universidade Federal da Paraíba (UFPB), conseguindo sua degradação pelo método de processos oxidativos avançados e possibilitando o seu descarte no meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação de resíduo gerado por pesquisas em laboratório, contendo azocorante, pelo método de reação de Fenton e Foto-Fenton.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a cinética de degradação do azocorante através do método das reações de Fenton e Foto-Fenton.
- Otimizar as concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso na cinética de degradação utilizando planejamento fatorial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes são uma classe de poluentes que surgiu principalmente por consequência do desenvolvimento de novos produtos, como os nanomateriais, siloxanos (silicones), subprodutos provenientes de processos de desinfecção, resíduos domésticos, fármacos entre outros (MANAHAN, 2013). No entanto, o termo “poluentes emergentes” não se trata apenas de novos compostos, mas também de compostos que já estavam contaminando o meio ambiente, porém não se sabia ao certo seus efeitos nocivos (BARROS, 2014).

Essa classe de poluentes ganhou o interesse da comunidade científica e está sendo amplamente estudada por se saber pouco a respeito dos seus efeitos nocivos ao meio ambiente e principalmente devido ao avanço tecnológico de medidas analíticas que tornaram possível realizar suas medições em escalas de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ (BAUTITZ, 2010; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Dentre os poluentes emergentes, que são produzidos em grande escala industrial, destacam-se os fármacos por estarem diretamente ligados à saúde humana (CRUZ, 2012) e os corantes de indústrias têxteis que em sua grande maioria são azocorantes (LEITE, 2014; SOARES et al., 2015).

2.1.1 Fármacos

Os produtos farmacêuticos, em geral antibióticos, analgésicos, antipiréticos, drogas do sistema nervoso central (SNC), medicamentos cardiovasculares, tratamentos endocrinológicos, auxílio de diagnóstico-adsorvente orgânico e compostos halogenados são espécies de contaminantes que vem sendo encontrados em níveis de traço por todo o mundo (FATTA et al., 2007; HUA; BENNETT; LETCHER, 2006; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Sua contaminação, em especial do meio ambiente aquático, é dada pela eliminação de seus metabólitos em fezes e urinas de humanos e animais, descargas de resíduos industriais e lixiviados de aterros sanitários (CRUZ, 2012; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

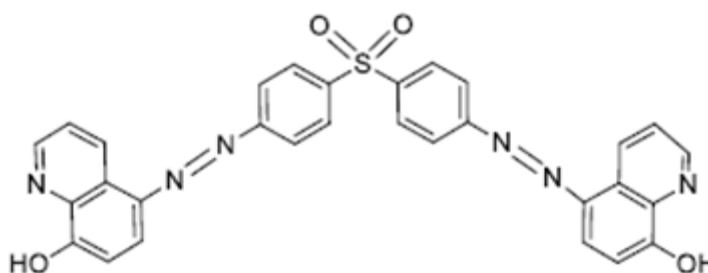
Muitos dos efeitos desses poluentes não são conhecidos, como mencionado anteriormente, no entanto, muitos estudos já revelaram alguns efeitos como: desenvolvimento de bactérias resistentes devido à presença de antibióticos; a feminização de peixes machos pela presença de estrogênios e efeitos mutagênicos por consequência da presença de antineoplásicos e imunossupressores (JOÃO, 2011).

Esses compostos são feitos para atuarem no meio biológico ocasionando efeitos fisiológicos no homem ou animal, portanto sua principal característica é de resistência à degradação biológica e também não são tratáveis pelos métodos convencionais de tratamento de água e esgoto podendo retornar para a água de abastecimento público (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

2.1.2 Azocorantes

Os azocorantes são caracterizados pelo grupamento denominado “grupamento azo” ($-N=N-$) e pelos sistemas aromáticos ligados a ele, esse grupamento azo lhe dá uma característica de deficiência de elétrons e quanto mais grupamento azo, mais deficiente de elétrons a molécula se torna (KUNZ et al., 2002; SOARES et al., 2015). A Figura 1 ilustra uma molécula típica de azocorante, a qual será estudada sua degradação neste trabalho.

Figura 1 – Molécula de azocorante presente no resíduo a ser estudado



Fonte: Dias Júnior (2017)

A principal preocupação por parte desse tipo de poluente se dá ao fato de possuírem propriedades tóxicas, mutagênicas e cancerígenas (KOSLOWSKI; LICODIEDOFF; RIELLA, 2016; MOURA, 2013; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004), além de tudo interferem no meio aquático alterando sua cor e consequentemente a absorção da luz solar (MORAIS; FREIRE; DURÁN, 2000; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Os azocorantes são massivamente utilizados pelas indústrias têxteis para o tingimento de roupas e para tal, necessita-se de grandes quantidades de água e ainda são produzidos outros produtos químicos complexos, por estes motivos as fabricas têxteis são consideradas uma das maiores fontes poluidoras de água (SOARES et al., 2015; TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A ineficiência dos métodos convencionais no tratamento dos poluentes emergentes presentes em águas residuais fez com que surgisse a necessidade do avanço nos métodos de tratamento, surgindo então, os processos oxidativos avançados (BABUPONNUSAMI; MUTHUKIMAR, 2013; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013). Estes métodos estão sendo comumente estudados e utilizados devido a sua alta capacidade de degradar compostos orgânicos, que em sua grande maioria são tóxicos e recalcitrantes (COSTA FILHO et al., 2016; HUA; BENNETT; LETCHER, 2006; LI et al., 2016; MARQUES; PEREIRA; NAVA, 2015; POSSER, 2016; SOARES et al., 2015; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013).

O segredo de sua alta eficiência de degradação está na formação de radicais livres, que por serem altamente reativos e não seletivos, reagem rapidamente com a matéria orgânica, a convertendo em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (LI et al., 2016; MACHULEK JÚNIOR et al., 2012; POSSER, 2016).

A preferência na escolha de formação do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), por grande parte dos pesquisadores, se dá pelo fato deste conter um potencial de oxidação bem elevado quando comparado a outras espécies, sendo capaz de reagir cerca de 106 a 1012 vezes mais rápido do que o ozônio (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013). Alguns potenciais de oxidação são mostrados na Tabela 1.

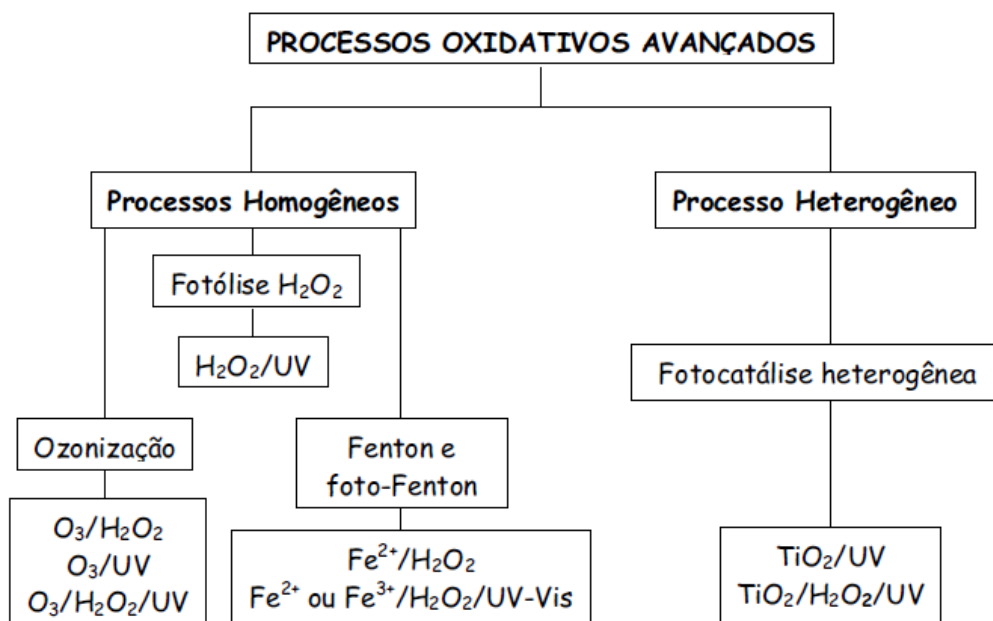
Tabela 1 – Potencial de redução padrão de oxidantes comuns

Oxidantes	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila ($\text{HO}\cdot$)	2,80
Oxigênio Atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO_4)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50

Fonte: Babuponnusami e Muthukumar (2013)

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois métodos principais: processos heterogêneos e processos homogêneos, mostrados mais detalhadamente na Figura 2 (BEUTITZ, 2010). Também podem ser citados os métodos de eletrólise, ultrassom e oxidação do ar úmido (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

Figura 2 – Principais Processos Oxidativos Avançados



Fonte: Bautitz (2010)

2.2.1 Reação de Fenton

A reação de Fenton, Equação 1, foi descoberta em 1894 por Henry John Horstman Fenton e baseia-se na reação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o catalisador íon ferroso (Fe^{2+}) para a formação de radicais hidroxila. Essa reação tem constante de velocidade entre 40 a $80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e é resultado de diversas etapas formando um mecanismo de reação complexo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013; SYCHEV; ISAK, 1995; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).



O consumo de peróxido de hidrogênio pode acontecer de diversas formas, tal como mostrado na Equação 2, com o seu consumo para a formação de oxigênio (O_2) e água (H_2O); com o seu sequestro devido à reação com radical hidroxila para a formação de água e radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), Equação 3; e seu consumo devido à reação com o Fe^{3+} recém formado obtendo novamente o Fe^{2+} , o radical hidroperoxila e o íon H^+ , Equação 4. As Equações 2 e 3 são negativas para a formação de radicais hidroxilas, já a Equação 4 é importante para a restauração do catalisador e manutenção da reação como um ciclo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013; BENATTI; COSTA; TAVARES, 2009), portanto é de importância o estudo das concentrações de peróxido de hidrogênio nas reações de Fenton para que não haja concentrações que desvalorizem a cinética de reação global.

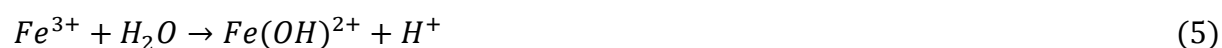


Muitos estudos envolvendo a reação de Fenton na degradação de azocorantes e outras substâncias mostram que a utilização de peróxido de hidrogênio tem uma admirável importância na degradação dos compostos (INCE, 1999; KOSLOWSKI; LICODIEDOFF; RIELLA, 2016; TIBURTIUS, 2004;). Além da concentração de peróxido de hidrogênio, outros fatores que interferem na eficiência da reação são: concentração de ferro (Fe^{2+}), o valor de pH e temperatura (KOSLOWSKI; LICODIEDOFF; RIELLA, 2016; SELCUK, 2005).

A reação de Fenton é um processo de catálise homogênea eficiente e apresenta vantagens por ser de fácil operação, seu procedimento é de baixo custo e exige poucas intervenções (KOSLOWSKI; LICODIEDOFF; RIELLA, 2016). Em contradição com seus benefícios tem a necessidade de estar em pH próximo de 3, caso contrário o ferro não se apresentará em sua forma solúvel, necessidade de neutralização do pH ao final do processo e a difícil reutilização do lodo formado pela precipitação do catalisador férrico (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

2.2.2 Reação Foto-Fenton

A reação Foto-Fenton é uma reação catalisada por radiação e se baseia na fotólise de espécies de Fe^{3+} para geração de radicais hidroxila e Fe^{2+} (NOGUEIRA et al, 2007), que por sua vez, tem uma maior formação de radicais do que o método convencional de Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013). A formação de maior quantidade de radicais hidroxila é explicada pela hidrólise representada na Equação 5, com posterior reação dos seus produtos a partir da catálise proporcionada pela radiação, Equação 6 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013; NOGUEIRA et al., 2007; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).



O Fe^{2+} gerado na Equação 6 reage com peróxido de hidrogênio, iniciando a reação de Fenton propriamente dita, Equação 1, para a formação de mais radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

O $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximos de absorbâncias entre 300 e 400 nm, o que torna possível o uso de radiação solar nas reações Foto-Fenton; no entanto, isso pode variar conforme o pH (NOGUEIRA et al., 2007; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014). Outro fator que pode ser importante é a formação de radicais hidroxilas pela fotólise do peróxido de hidrogênio, Equação 7; todavia, isso é um fator pouco favorecido devido a sua baixa absortividade molar ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que se apresenta máxima em 254 nm (NOGUEIRA et al, 2007).



2.3 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Os estudos espectroscópicos se baseiam na quantificação da absorção ou emissão da radiação que interage com a matéria, sendo a espectrofotometria UV/Vis específica para estudos da absorção da radiação na região do ultravioleta (UV) e visível (Vis) do espectro eletromagnético (SKOOG et al, 2006).

A espectroscopia UV/Vis nos permite determinar concentrações de amostras graças a sua interação linear com a matéria, que é conhecida como a Lei de Lambert-Beer (Equação 8), a qual nos diz que a grandeza de atenuação depende das concentrações das moléculas absorventes e da extensão do caminho ótico no qual ocorre a absorção (SKOOG et al, 2006). Este aspecto, sem dúvida, tornou a espectrofotometria UV/Vis uma técnica amplamente utilizada, tendo contribuições em pesquisas realizadas por diversas áreas da ciência, em especial pelo seu custo relativamente baixo e grande número de aplicações (ROCHA; TEXEIRA, 2004). Entre muitas atividades conduzidas com o auxílio do espectrofotometria UV/Vis, podem ser citados os estudos, realizados pela comunidade acadêmica e institutos de pesquisa, que avaliam e quantificam a degradação de compostos, tais como os azocorantes (GUADANINI et al, 2014; LUSTOSA; MOITA NETO; SILVA, 2013; MARQUES; PEREIRA; NAVA, 2015; MOURA, 2013; POSSER, 2016; TROVO; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013).

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = Abs \quad (8)$$

Onde:

P_0 = Radiação incidente; P = Radiação emergente; ϵ = Absortividade molar; b = Caminho ótico; c = concentração da amostra; Abs = Absorbância.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos das reações de Fenton e Foto-Fenton foram realizadas no Laboratório de Química Analítica (LQA) e suas análises espectrofotométricas no UV-Vis realizadas no Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita (LBTPC), ambos pertencentes ao Departamento de Química e Física (DQF), localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA), Campus II, da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

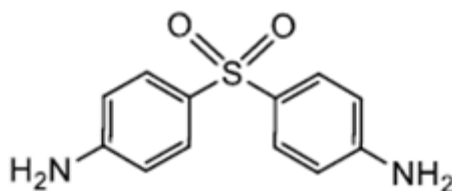
3.1 REAGENTES

Para os ensaios das reações de Fenton e Foto-Fenton foi utilizado um padrão sintetizado do azocorante, conforme a metodologia empregada por Dias Júnior (DIAS JÚNIOR, 2017). Foram utilizados uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 1 mol L^{-1} , preparada a partir do ácido sulfúrico, PA – ACS (PROQUIMIOS) e hidróxido de sódio (NaOH), 4 mol L^{-1} , feito do hidróxido de sódio PA – ACS (DINÂMICA), ambos para o ajuste do pH e neutralização da reação. Também foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) padronizado ($10,94 \text{ mol L}^{-1}$) da Dinâmica e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) padronizado ($0,502 \text{ mol L}^{-1}$) a partir do reagente PA da Pró-Análise. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada e deionizada.

3.2 RESÍDUO EM ESTUDO

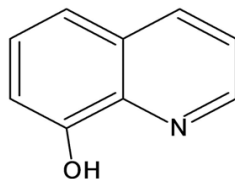
O resíduo utilizado nos estudos foi gerado por pesquisas anteriores no LQA; este resíduo dispõe principalmente do azocorante, o mesmo sintetizado como padrão (Figura 1), dapsona (Figura 3) e 8-Oxiquinolina (Figura 4) em pequenas concentrações, solventes (etanol e água), nitrito de sódio (NaNO_2), ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Figura 3 – Dapsona, substância presente em pequenas concentrações no resíduo estudado



Fonte: Dias Júnior (2017)

Figura 4 – 8-Oxiquinolina, substância presente em pequenas concentrações no resíduo de estudo



Fonte: Almeida e Eiras (2008)

3.3 REAÇÃO DE FENTON

Os ensaios da reação de Fenton foram realizados utilizando 100 mL do azocorante padrão em béqueres de 250 mL, sob agitação constante em agitador magnético TECNAL TE-0851. O primeiro reagente a ser adicionado à solução corante foi o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, seguido do ajuste de pH para 3,0 e por fim a adição de H_2O_2 ao mesmo tempo que foi iniciada a cronometragem do tempo.

Dado o início da reação (após adição de H_2O_2), foram retiradas alíquotas de 5,0 mL da solução em tempos predeterminados: 0,0 h; 0,5 h; 1,0 h; 1,5 h; 2,0 h; 2,5 h; 3,0 h; 4,0 h e 5,0 h. Estas alíquotas foram colocadas em tubos de ensaio contendo 3 gotas de NaOH previamente estiladas para a neutralização da reação. Após a remoção de cada alíquota foram adicionados 300 μL de H_2O_2 na solução corante contida no béquer. Os tubos de ensaios contendo as alíquotas foram guardadas em intervalos de tempo entre 2 à 5 dias, tempo suficiente para completa liberação do H_2O_2 residual. Em seguida foram centrifugadas durante 5 min sob 2000 rpm e o sobrenadante submetido à medições no espectrofotômetro GENESYS™ 10S UV-Vis, no modo varredura com intervalo de 200 – 800 nm.

3.4 REAÇÃO FOTO-FENTON

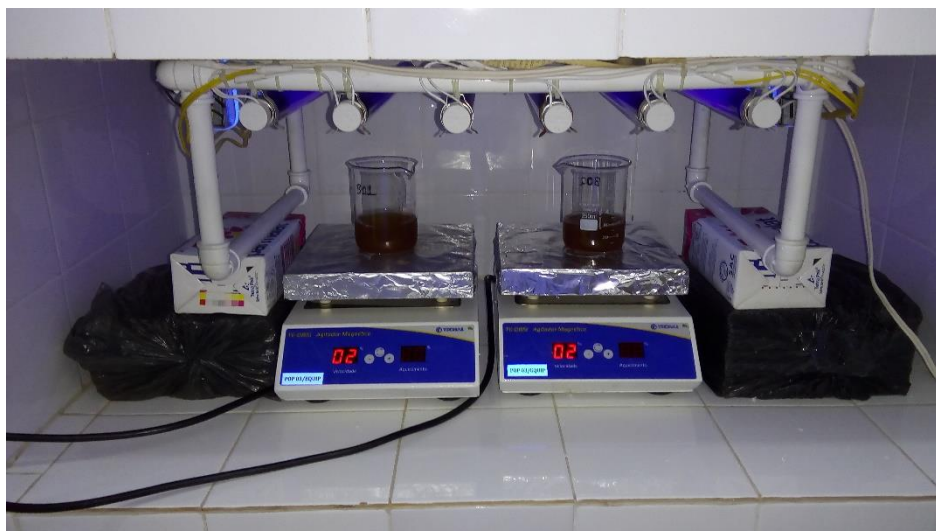
A reação Foto-Fenton foi procedida da mesma forma que a reação de Fenton, no entanto; sob radiação UVA em comprimento de onda de 365 nm, transmitida por lâmpadas negras (Sylvania) de 15 W, Figura 5, em um reator no escuro, Figura 6.

Figura 5 – Lâmpada negra de emissão de radiação eletromagnética UVA em 365 nm



Fonte: Própria

Figura 6 – Reator de radiação ultravioleta



Fonte: Própria

O reator foi feito de forma improvisada em uma bancada, sendo composto por seis lâmpadas de emissão de radiação UV sobre béqueres dotados de uma área transversal igual a 38,5 cm². Depois de iniciada a reação foi fechado com uma tampa de isopor, Figura 7. Esta tampa foi aberta apenas para a remoção das alíquotas e adição do H₂O₂.

Figura 7 – Reator fechado por uma tampa de isopor



Fonte: Própria

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um planejamento experimental onde foram avaliados os fatores concentração de Fe²⁺ ([Fe²⁺]) e concentração de H₂O₂ ([H₂O₂]) em dois níveis, mais (+) e menos (-) e um Ponto Central (PC), conforme Tabela 2, mantendo-se o pH em 2,98 ± 0,07 e temperatura média 23,5 ± 2,6 °C. As concentrações utilizadas foram definidas a partir de ensaios preliminares.

Tabela 2 – Fatores, Níveis e o Ponto Central utilizados para o planejamento fatorial 2^k , com k igual à 2

Fatores	Níveis (-)	PC (0)	Níveis (+)
Concentração de Fe^{2+} , [Fe^{2+}] (mg L^{-1})	82,13	164,3	246,4
Concentração de H_2O_2 , [H_2O_2] (mg L^{-1})	1817,7	3635,3	5453,0

Foram encontrados na literatura, autores que trabalharam com valores próximos de concentrações Fe^{2+} e H_2O_2 utilizados nesta pesquisa, também com uso para a degradação de compostos a partir dos métodos da reação de Fenton e Foto-Fenton (TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013). Em contradição, também foi encontrado trabalho com valores bem abaixo (POSSER, 2016).

Os níveis, fatores e o ponto central totalizaram 15 experimentos incluindo as repetições em triplicatas, conforme a Tabela 3, que foram realizados apenas para o procedimento Foto-Fenton, o qual apresentou desempenho significativamente superior nos ensaios preliminares e a sua degradação avaliada em um comprimento de onda fixo (525 nm).

Tabela 3 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^K variando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2

Experimentos	[Fe^{2+}]	[H_2O_2]
1	+	+
2	+	+
3	+	+
4	+	-
5	+	-
6	+	-
7	-	+
8	-	+
9	-	+
10	-	-
11	-	-
12	-	-
13	0	0
14	0	0
15	0	0

O tratamento estatístico dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial foi feito no software Minitab 17, avaliando as concentrações iniciais de Fe^{2+} , H_2O_2 e a influência destas na porcentagem de degradação do corante após transcorridos 1,5 horas de experimento, com o seguinte modelo, Tabela 4.

Tabela 4 – Modelo do Planejamento Fatorial Completo

Fatores: 2	Modelo de Base: 2; 4
Corridas: 15	Repetições: 3
Blocos: 1	Pontos Centrais: 3

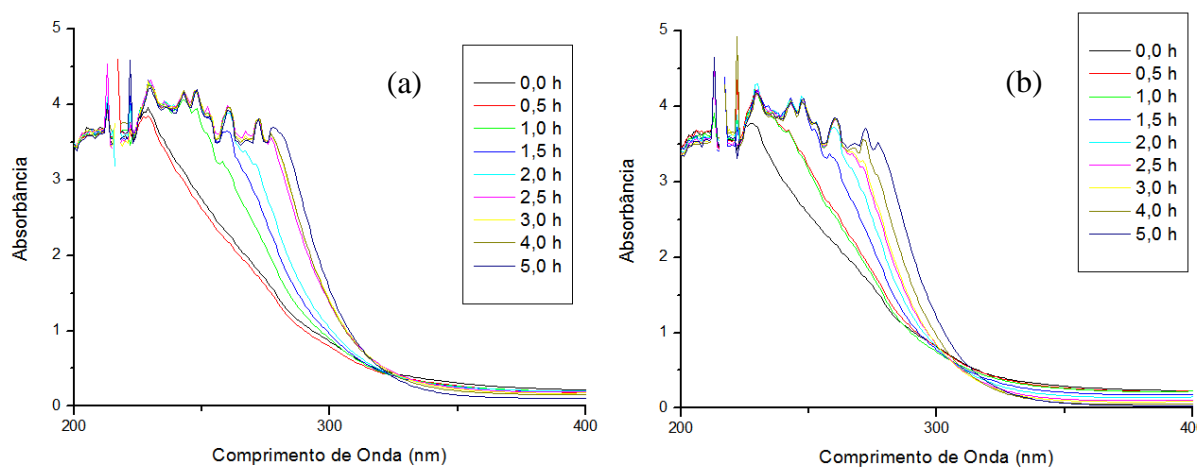
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE OTIMIZAÇÃO DO PONTO CENTRAL

Foram realizados diversos ensaios experimentais até encontrar-se o ponto central relativamente ideal, sendo este obtido com as concentrações de $164,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $3635,3 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . A adição de $111,7 \text{ mg}$ ($300 \text{ }\mu\text{L}$) de H_2O_2 no béquer onde se processava a reação, após a retirada de cada alíquota (5 mL) da solução corante, foi necessária devido a observação da redução significativa na degradação do corante após a primeira hora do início da reação, posteriormente com os novos ensaios foram verificados melhoras relevantes.

Verificou-se a ocorrência de bandas indesejadas na faixa de 200 a 320 nm (Figura 8) que foram aumentando com o acréscimo fracionado de H_2O_2 . Portanto, fez-se necessário deixar as amostras em repouso antes de realizar as leituras no espectrof t metro UV-Vis. A Figura 8a foi resultado dos ensaios preliminares da reação de Fenton e a Figura 8b da reação Foto-Fenton.

Figura 8 – Espectros de absorção de $200 - 400 \text{ nm}$ gerado nos ensaios preliminares de $0,0$ a $5,0$ horas para as reações de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton

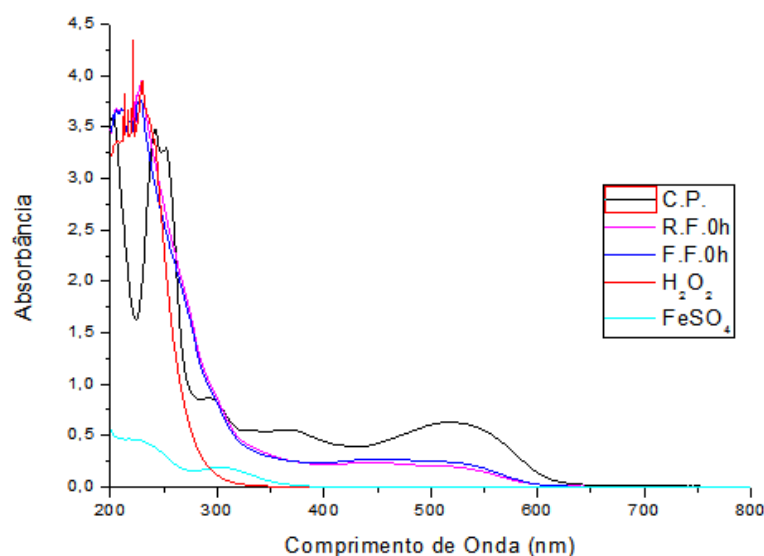


Fonte: Própria

Na Figura 9   expostos o gráfico do comprimento de onda versus absorvância do corante padrão (C.P.) antes da adição dos reagentes, do corante utilizado na reação de Fenton (R.F.0h) e Foto-Fenton (F.F.0h) após adição dos reagentes no tempo $0,0$ horas, peróxido de hidr g nio (H_2O_2) e sulfato ferroso (FeSO_4).

Na solução do corante padrão prevalece apenas excesso dos reagentes da reação para a sua formação, enquanto que as soluções do tempo $0,0$ hora, ambas continham os reagentes da reação de Fenton, NaOH e H_2SO_4 usados para ajuste do pH e para cessar a reação, por isso a mudança no espectro.

Figura 9 – Varredura no espectro eletromagnético de 200 a 800 nm para o corante padrão (C.P.), para o corante utilizado na reação de Fenton no tempo 0 (R.F.0h), Foto-Fenton no tempo 0 horas (F.F.0h), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato ferroso ($FeSO_4$)



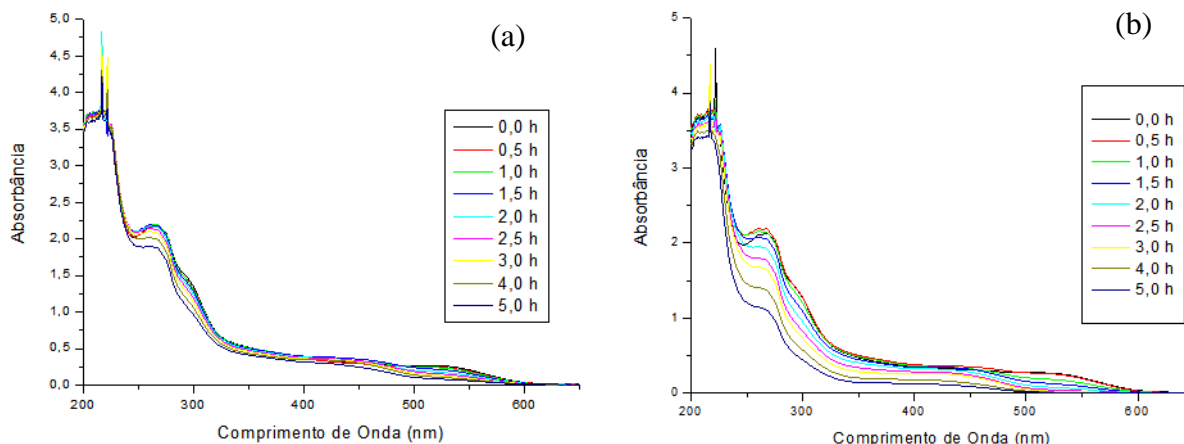
Fonte: Própria

É possível observar que o vale em 230 nm no corante padrão desaparece após a adição dos reagentes, permanecendo picos altos e irregulares em seu lugar. Com a realização de uma nova varredura, nos mesmos comprimentos de onda, de uma solução de H_2O_2 nas mesmas concentrações que a contida nos ensaios foi possível concluir que o desaparecimento desse vale é advindo da sobreposição do espectro gerado pelo H_2O_2 , o mesmo é exposto na Figura 9.

Também na Figura 9 é exposto o espectro gerado pela solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nas mesmas concentrações contidas na solução de ensaio, no entanto suas absorvâncias são muito baixas para chegar a interferir nos demais picos. Já a modificação nas bandas em 370 nm e 530 nm pode ser resultado da mudança do meio ao qual o corante está dissolvido.

Com as alíquotas das reações conduzidas em concentrações no ponto central e deixadas em repouso, foi feita as leituras no espectrofotômetro UV-Vis. Com as médias das repetições foi possível acompanhar a sua degradação nos gráficos de absorvância em função do comprimento de onda, Figura 10. Conforme os resultados gráficos, foi verificado maior eficiência de degradação, considerando a redução de absorvância em todos os pontos da abscissa para o experimento Foto-Fenton, Figura 10b. Essa melhor eficiência em relação a reação de Fenton, já era esperada devido relatos de sua superioridade, como também, pelo motivo de ser tão estudada (POSSER, 2016; TROVÓ; GOMES JÚNIOR; MACHADO, 2013; TIBURTIUS, 2004; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014).

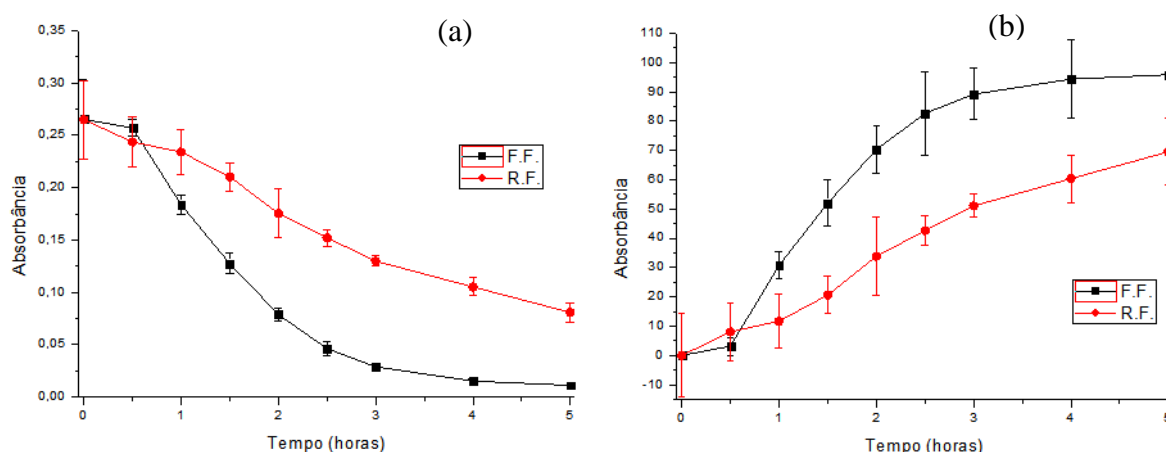
Figura 10 – Gráficos de absorbância versus comprimento de onda (nm) para as medidas nos tempos de 0,0 horas à 5,0 horas dos experimentos da (a) reação de Fenton e (b) Foto-Fenton



Fonte: Própria

A degradação do corante e a diferença de degradação entre as reações de Fenton e Foto-Fenton podem ser mais bem vistas em um comprimento de onda fixo (525 nm), a qual corresponde à banda específica do corante, Figura 11. Após o decorrer de 3 horas da reação, observa-se a degradação significativa do corante e essa degradação é melhor observado para a reação Foto-Fenton, que obteve 89,2% de degradação, em quanto que a reação de Fenton apenas 51,1%.

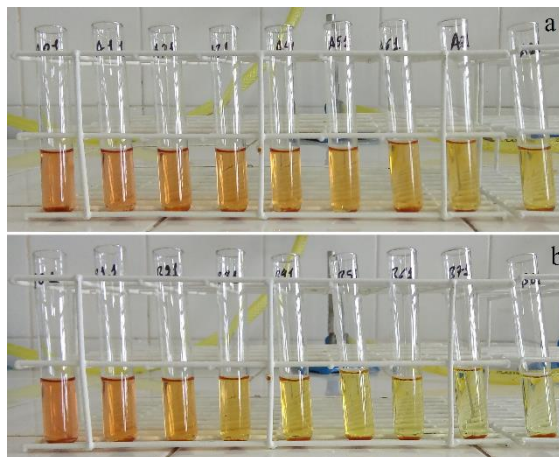
Figura 11 – Gráfico das (a) absorbâncias em função do tempo e da (b) porcentagem de degradação em função do tempo para ambas as reações de Fenton (RF) e Foto-Fenton (FF)



Fonte: Própria

Quando neutralizada a reação, nas alíquotas foram observadas alterações significativas na coloração em função do tempo de reação, indicando a degradação do corante propriamente dito, em especial para a reação Foto-Fenton, Figura 12.

Figura 12 – Tubos de ensaios contendo as alíquotas removidas da solução da reação de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton

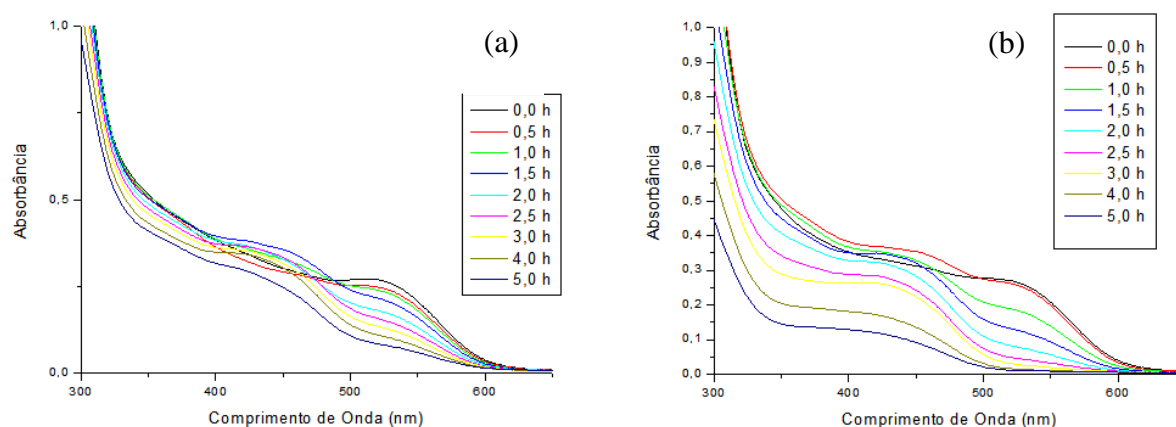


Fonte: Própria

Vale salientar a importância de trabalhar numa faixa ampla de comprimentos de onda, pois, caso trabalhe-se em comprimentos de ondas específicos pode acontecer de concluir-se erroneamente que toda a matéria orgânica foi degradada. Tal, como é o caso da Figura 11, em que poderia ser concluída completa degradação em 525 nm (reação Foto-Fenton), após transcorridas 5,0 horas de experimento. No entanto, ao observarmos o gráfico da Figura 10b, verificamos que ainda persistem bandas abaixo de 500 nm. O que ocorre é que o corante degradou-se em subprodutos que não absorvem em 525 nm (isso pode ser visto a olho nu, conforme a Figura 12) e por conta disto o gráfico da Figura 12 torna-se inconclusivo ao que diz respeito à eliminação de todos os agentes químicos ali presentes no intervalo de tempo estudado.

Os gráficos das reações de Fenton e Foto-Fenton (Figura 13) melhor ilustram a degradação de 300 a 650 nm, podendo ser observadas as sobreposições de experimentos de tempos inferiores (0,0 e 0,5 horas) aos dos tempos superiores, para ambas as reações em faixas do espectro menores que 500 nm. Isso pode ser influência de compostos que estão sendo formados devido à degradação molecular do corante, formando espécies moleculares que absorvem nesta região. Por sua vez, as espécies moleculares devem ser altamente reativas ou suscetíveis a ataques radiculares, pois rapidamente são decompostas e as bandas (Figura 13) passam a diminuir continuamente e rapidamente. Caso parecido aconteceu em estudos realizados na degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTXs), os quais obtiveram formação de fenóis, ocasionando aumento de sinal nos primeiros minutos de reação (TIBURTIUS, 2004).

Figura 13 – Gráficos de Absorbância versus Comprimento de Onda (300-650 nm) para as medidas nos tempos de 0,0 horas à 5,0 horas dos experimentos da (a) reação de Fenton e (b) Foto-Fenton

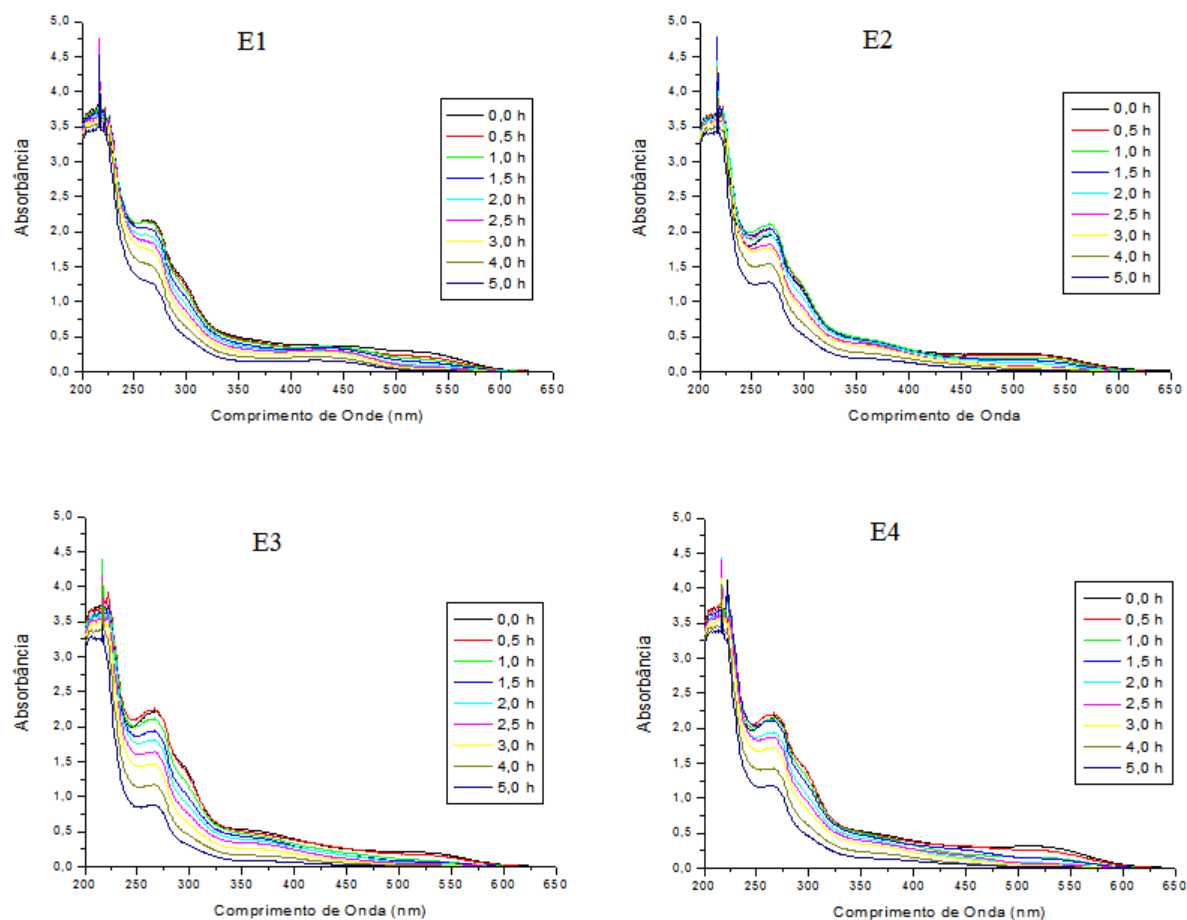


Fonte: Própria

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL APLICADO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PADRÃO

Tendo em vista que a reação Foto-Fenton apresentou melhor eficiência de degradação dos compostos, apenas esta reação foi utilizada com o emprego do planejamento fatorial. A média das repetições do planejamento fatorial foram plotados de 200 à 650 nm (Figura 14), sendo E1, E2, E3 e E4, respectivamente as médias das análises do planejamento + +, + -, - + e - -, mostrados na Tabela 3. Não foram necessários estudos acima de 650 nm, pois, não foram apresentados pico de absorbância nesta faixa. A média dos resultados do ponto central já foram expostas anteriormente, Figura 10b.

Figura 14 – Dados espectrofotométricos do planejamento fatorial 2²



Fonte: Própria

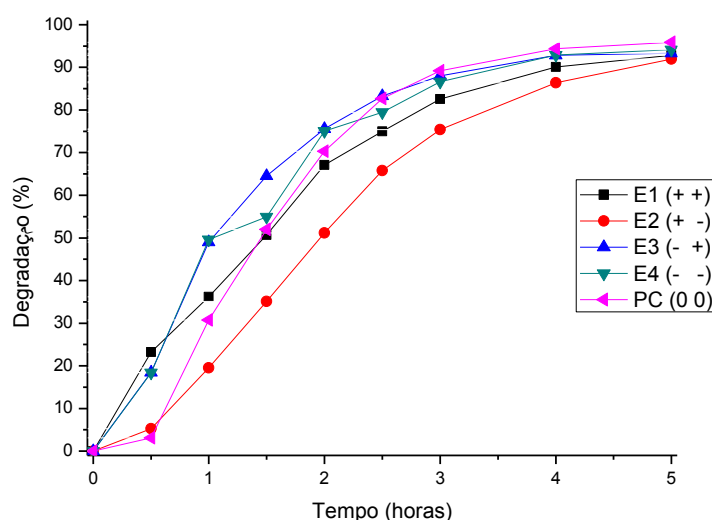
Estes dados fornecem informações da degradação dos compostos em todos os comprimentos de onda varridos pelo equipamento e conforme é observado, no decorrer do tempo, está havendo decréscimo mútuo em todos os comprimentos de onda apresentados. No entanto, o destaque é obtido pelo experimento E3 por apresentar alta degradação, não somente nas faixas do visível, mais também, no ultravioleta.

Os dados de absorbância em função do tempo, fixados em 525 nm, estão expostos na Tabela 5, para todos os experimentos do planejamento fatorial. Posteriormente são ilustrados os mesmos em termos de porcentagem de degradação na Figura 15.

Tabela 5 – Média dos valores das triplicatas em absorbâncias acompanhadas em 525 nm

Tempo (h)	E1 (++)	E2 (+-)	E3 (-+)	E4 (--)	PC
0,0	0,283±0,014	0,248±0,082	0,277±0,064	0,308±0,066	0,265±0,038
0,5	0,217±0,016	0,235±0,047	0,226±0,048	0,252±0,007	0,257±0,008
1,0	0,180±0,002	0,199±0,009	0,141±0,043	0,155±0,009	0,184±0,009
1,5	0,139±0,008	0,161±0,012	0,098±0,023	0,139±0,007	0,127±0,010
2,0	0,093±0,008	0,121±0,013	0,068±0,016	0,077±0,006	0,079±0,007
2,5	0,071±0,006	0,085±0,006	0,046±0,006	0,063±0,009	0,046±0,007
3,0	0,049±0,006	0,061±0,003	0,033±0,009	0,041±0,002	0,029±0,003
4,0	0,028±0,001	0,034±0,002	0,020±0,004	0,022±0,007	0,015±0,002
5,0	0,020±0,002	0,020±0,003	0,019±0,009	0,018±0,005	0,011±0,000

Figura 15 – Porcentagem de degradação em 525 nm de 0,0 à 5,0 horas



Fonte: Própria

Após transcorridas 5,0 horas de experimento, obteve-se degradação média de todos os experimentos igual a $93,6 \pm 1,5\%$. Porém, os dados mais apreciáveis para as análises estatísticas do planejamento fatorial, são os transcorridos até 1,5 horas de experimento. Devido aos demais dados, a partir de 2,0 horas de experimento, apresentarem concentrações muito baixas, portanto podendo acarretar erros significativos devido à perda de linearidade de degradação (não seguindo a Lei de Beer). Baixas concentrações fazem com que os erros referentes à matriz possam ser mais significantes que as próprias medidas.

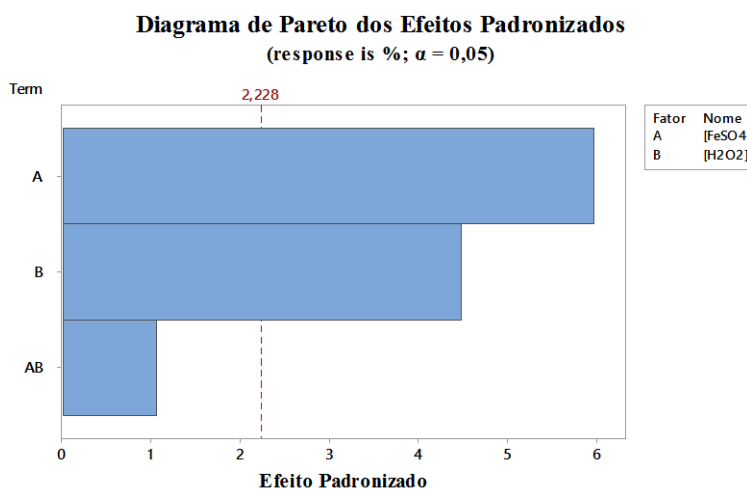
Na Tabela 6 está ilustrado a matriz do planejamento fatorial com as respostas em porcentagem de corante degradado, após transcorrido 1,5 horas de experimento, com suas respectivas médias e desvios padrões.

Tabela 6 – Resultados da porcentagem de degradação em 525 nm para os experimentos do planejamento fatorial, após 1,5 horas

Experimento	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	Degradação (%) 1,5 horas
1	+	+	51,2
2	+	+	47,6
3	+	+	53,3
			50,7 ± 2,9
4	+	-	34,6
5	+	-	40,2
6	+	-	30,6
			35,1 ± 4,9
7	-	+	61,3
8	-	+	58,4
9	-	+	73,9
			64,5 ± 8,2
10	-	-	56,9
11	-	-	52,3
12	-	-	55,6
			54,9 ± 2,3
13	0	0	55,9
14	0	0	48,4
15	0	0	51,8
			52,0 ± 3,8

Após realiza a análise de variância (ANOVA) em um intervalo de confiança de 95%, foi possível verificar os efeitos dos fatores na degradação do corante. Conforme ilustra o diagrama de Pareto (Figura 16) os fatores que influenciam significativamente na degradação do corante são concentração de Fe²⁺ e concentração de H₂O₂, no entanto, a interação destes não é significativa.

Figura 16 – Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados



De acordo com os valores numéricos obtidos pelo software Minitab 17 (Tabela 7) os efeitos da concentração de Fe^{2+} foram significativos para valores mais baixos ($82,13 \text{ mg L}^{-1}$), portanto, altas concentrações de Fe^{2+} tiveram efeito inibidor na degradação do corante, ressaltando que este efeito pode ser específico para a matriz aqui estudada e o composto analisado. Foi encontrado na literatura que concentrações de 105 mg L^{-1} de Fe^{2+} tiveram efeitos de estimulação no tratamento de efluentes de uma fábrica de tintas pela reação Foto-Fenton, enquanto que concentrações de $15 - 75 \text{ mg L}^{-1}$ não tiveram a mesma eficiência no tratamento (TROVÓ; GOMES JÚNIOR E MACHADO, 2013). Em outro trabalho utilizando a reação Fenton e Foto-Fenton, também para a degradação de efluente contendo corantes, foi possível concluir que a concentrações de Fe^{2+} foi ótima em 100 mg L^{-1} (TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014). Portanto o resultado de concentração de Fe^{2+} obtido neste trabalho está de acordo com a literatura, sofrendo leves alterações, talvez devido às características do composto e da matriz.

Tabela 7 – Dados numéricos fornecidos pelo Minitab 17 dos efeitos de cada fator e suas interações

TERMO	EFEITO
$[\text{Fe}^{2+}]$	-16,81
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	12,60
$[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]$	2,98

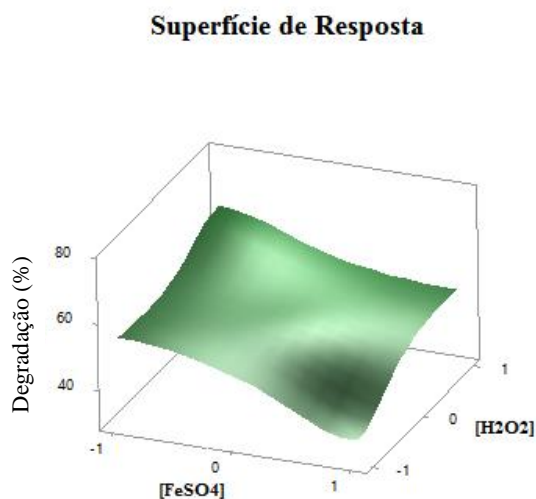
Uma eventual justificativa para tal ocorrência é que o catalisador (Fe^{2+}) esteja impedindo a passagem e absorção da radiação eletromagnética pela solução (TEKBAS; YATMAZ; BEKTAS, 2008), como também o consumo dos radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$) pelo excesso do mesmo, conforme Equação 9. Neste contexto, pode-se dizer que os estudos das concentrações iniciais de Fe^{2+} são fundamentais para uma cinética de degradação rápida e que minimize tempo e gastos de reagentes (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013; BRITO; SILVA, 2012).



Conforme o exposto na Tabela 7, o fator concentração de H_2O_2 foi significante positivamente, mostrando que valores altos de H_2O_2 são favoráveis à degradação do corante, fornecendo uma maior produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Na literatura, os valores ótimos de H_2O_2 são variáveis (1600 mg L^{-1} , $4104,6 \text{ mg L}^{-1}$, 50 mg L^{-1}), não convergindo para um valor específico (POSSER, 2016; TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014; TROVÓ; GOMES JÚNIOR E MACHADO, 2013).

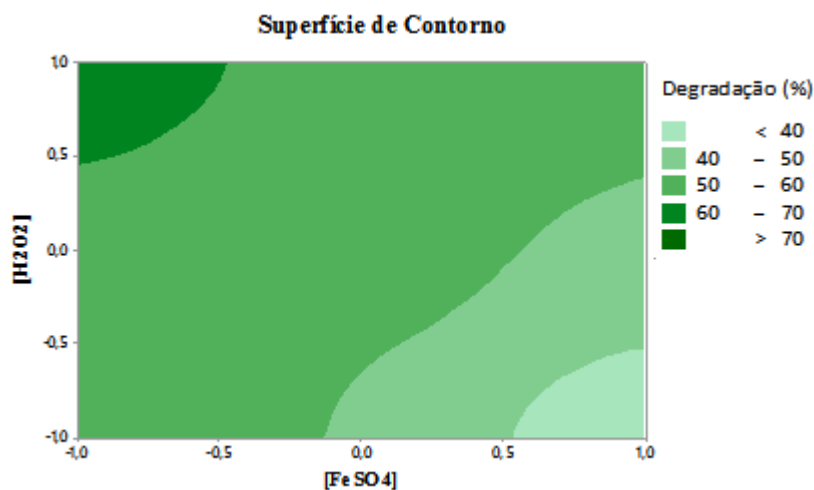
Os efeitos das concentrações dos reagentes podem ser melhor avaliados nos gráficos de Superfície de Resposta, Figura 17, e Superfície de Contorno, Figura 18.

Figura 17 – Superfície de Resposta da degradação do corante, após 1,5 horas, frente às concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2



Fonte: Própria

Figura 18 – Superfície de Contorno da degradação do corante, após 1,5 horas, frente às concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2



Fonte: Própria

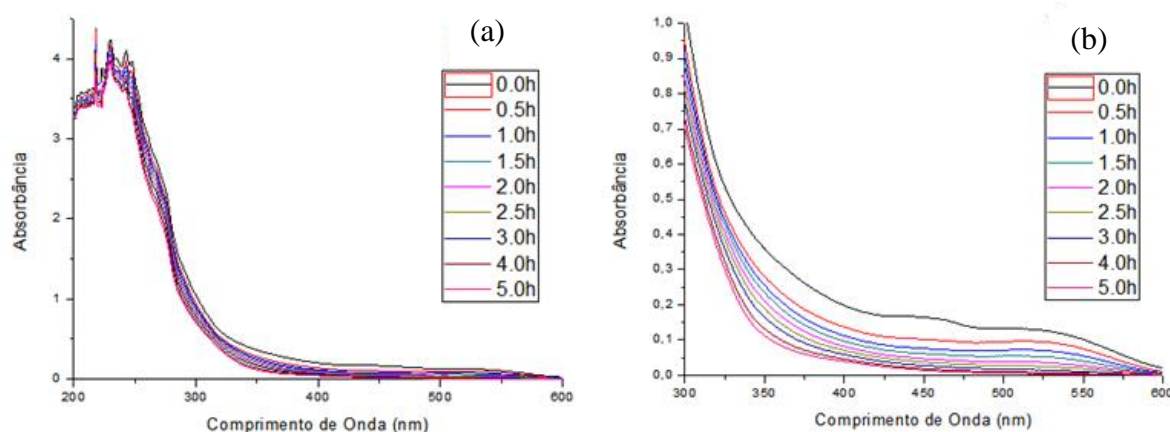
A partir das análise das Figura 17 e Figura 18 foi possível concluir que os melhores resultados experimentais foram obtidos usando $82,13 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $5453,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e portanto estas condições serão utilizadas para a degradação do resíduo contendo o azocorante. Vale ressaltar que os estudos referentes ao planejamento fatorial foram realizados apenas para um comprimento de onda fixo (525 nm), o qual é característico do corante e portanto os efeitos das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 na reação são mais significantes para a degradação da função azo da molécula e não exclusivamente para os subprodutos formados devido a sua degradação,

embora a Figura 14-E3 demonstre melhores resultados em todos os pontos do gráfico e não somente em 525 nm.

4.3 APLICAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES AO RESÍDUO

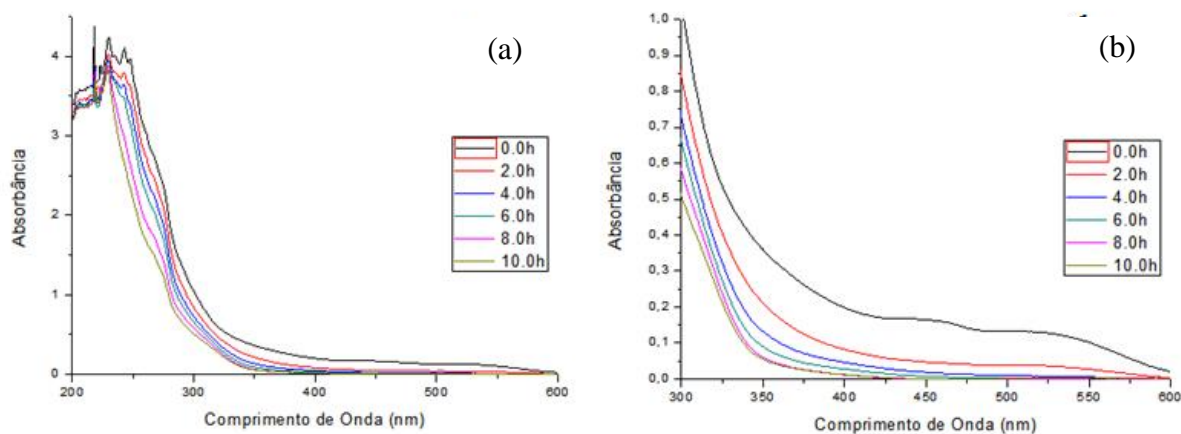
Utilizando as melhores condições experimentais do planejamento, foram obtidos os gráficos da degradação do resíduo, Figura 19, com os tempos experimentais de 0,0 à 5,0 horas. No entanto, a permanência das bandas antecedidas a 450 nm, neste intervalo de tempo, evidenciam que não teve total degradação do resíduo, fazendo-se necessário o estudo em tempos superiores à 5,0 horas, Figura 20. Mesmo em análises com tempos superiores (Figura 20), ainda teve-se a permanência de bandas antecedidas a 400 nm.

Figura 19 – Absorbâncias versus comprimento de onda (nm) em função do tempo (0,0 à 5,0 horas) para o resíduo



Fonte: Própria

Figura 20 – Absorbâncias versus comprimento de onda (nm) em função do tempo (0,0 à 10,0 horas) para o resíduo

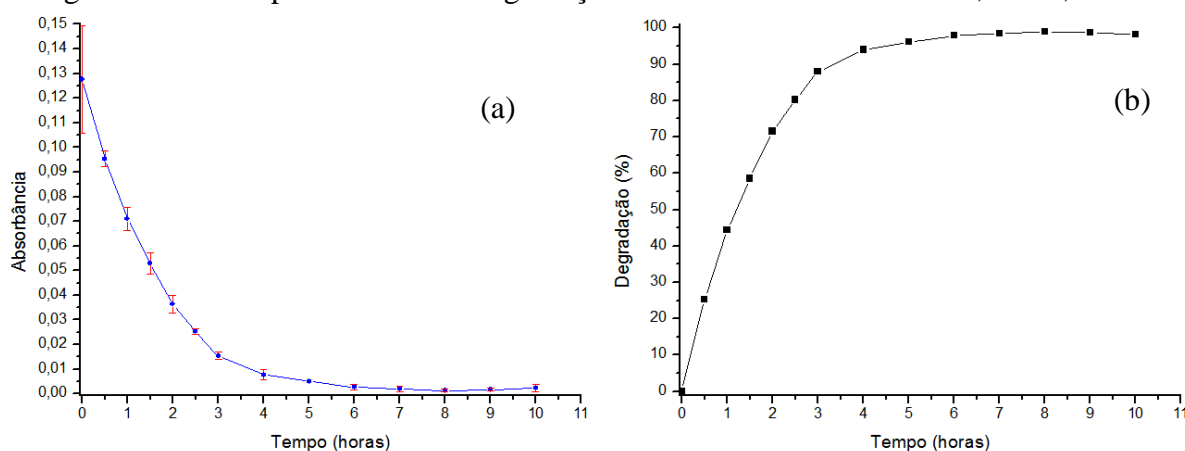


Fonte: Própria

Conforme realizado para o planejamento fatorial, também foi acompanhado a degradação do resíduo em um comprimento de onda fixo (525 nm), Figura 21. O resíduo apresentou-se em concentrações menores que a do corante padrão, e por isso sua média de absorbância inicial foi de $0,128 \pm 0,022$. Na Figura 21a é exposto o gráfico de absorbância em função do tempo e na Figura 21b a porcentagem de degradação em função do tempo.

Após transcorrido 1,5 horas de reação, foi atingido 58,49% de degradação do resíduo e em 5,0 horas, 96,08%, a partir deste, não teve mais degradação significativa, permanecendo quase que inalterada. O valor máximo de degradação foi atingido em 8,0 horas, igual a 98,96%.

Figura 21 – Acompanhamento da degradação do resíduo em 525 nm de 0,0 à 10,0 horas

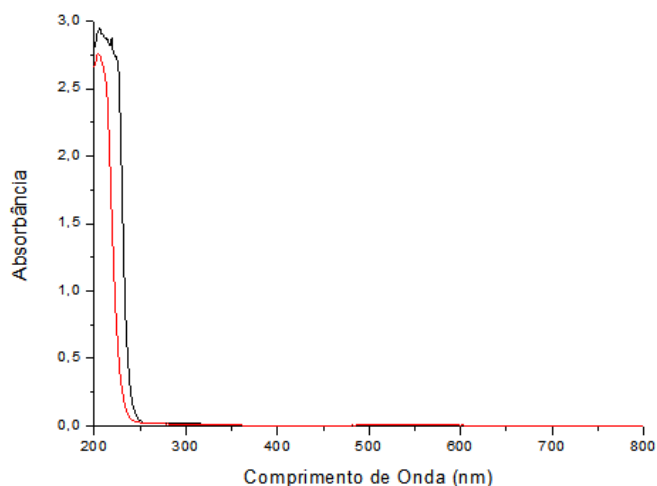


Fonte: Própria

No entanto, o principal objetivo é a degradação completa do resíduo, para que assim possa ser efetuado seu descarte, mas como pode ser observado na Figura 20a, nem mesmo após 10 horas de reação foi obtida total eliminação das bandas de absorção, podendo conter subprodutos tóxicos ao meio ambiente.

O mesmo resíduo (descarte da reação Foto-Fenton) foi analisado após 2 dias em descanso (contendo os reagentes de Fenton) e seu espectro de absorção comparado com o espectro do NaNO_2 (reagente utilizado para produção do azocorante), Figura 22.

Figura 22 – Espectro de absorbâncias do NaNO_2 (linha preta) e do resíduo (linha vermelha) após 2 dias de reação



Fonte: Própria

Observando a Figura 22 é possível notar a eliminação de praticamente todas as bandas, permanecendo apenas uma bem semelhante a do NaNO_2 , sendo um indicativo que após 2 dias todos os compostos orgânicos foram degradados, permanecendo apenas NaNO_2 , e possivelmente cloreto de sódio (NaCl), ambos sais utilizados no processo de formação do azocorante. Conforme portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde, o NaNO_2 é prejudicial ao meio ambiente, tendo seu valor máximo permitido de descarte igual a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, entretanto, é de mais fácil manuseio e de encontrar um destino quando comparado aos agentes químicos antes presentes na solução residual.

4.4 ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO

Conforme a Figura 11, as absorbâncias para a reação de Fenton em 525 nm teve decaimento linear, seguindo uma lei de velocidade de primeira ordem (Equação 10). O decaimento da absorbância em função do tempo para a reação Foto-Fenton, apresentou um decaimento exponencial e pode ser calculado o logaritmo natural (\ln) das absorbâncias (Equação 11), para que assim, obtenha-se um gráfico de comportamento linear (Figura 23). Estudo semelhante foi realizado na degradação do azocorante Direct Red 23 por fotocatalise heterogenia com uso de dióxido de titânio TiO_2 (CLAUSEN; THAKASHIMA, 2007).

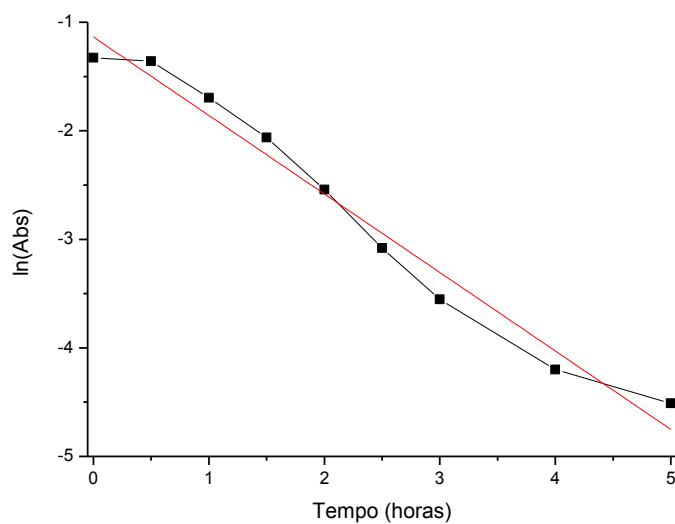
$$\text{Abs} = a + b \cdot t \quad (10)$$

Onde: Abs = Absorbância; a = coeficiente linear; b = coeficiente angular (h^{-1}); t = tempo (h)

$$\ln(Abs) = A + B \cdot t \quad (11)$$

Onde: A = coeficiente linear e B = coeficiente angular (h^{-1}), ambos para a reação Foto-Fenton.

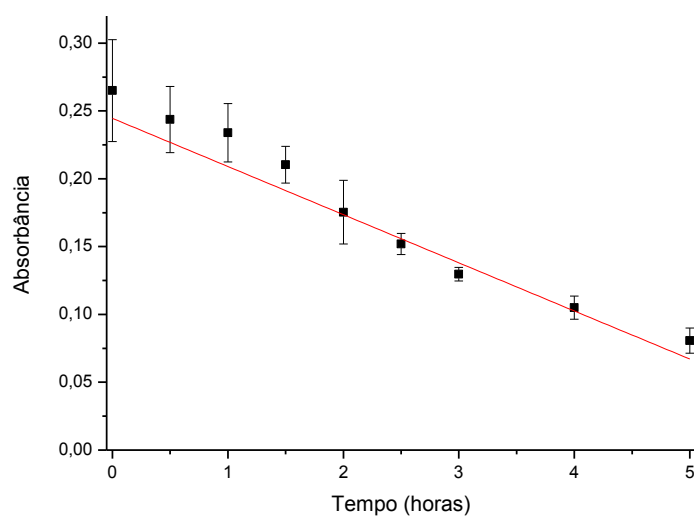
Figura 23 – Gráfico do $\ln(Abs)$ em função do tempo (h) realizado para a reação Foto-Fenton (linha preta) e sua regressão linear (linha vermelha)



Fonte: Própria

Como os dados da reação de Fenton, de início já tiveram comportamento linear, não tiveram a necessidade de ser calculados os seus logaritmos naturais. Portanto, pôde-se fazer sua regressão linear a partir dos dados originais (Figura 24).

Figura 24 – Regressão linear para os dados de absorbância em 525 nm versus o tempo de reação



Fonte: Própria

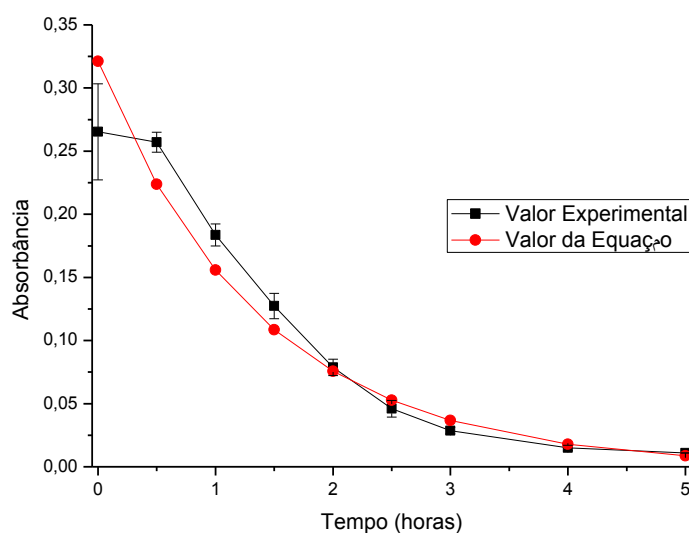
Reajustando a Equação 11, obtemos a Equação 12, e esta, pode ser derivada para encontrar-se a constante de velocidade em qualquer instante de tempo, t .

$$Abs = e^{(a+b \cdot t)} \quad (12)$$

$$\frac{d[Abs]}{dt} = b \cdot e^{(a+bt)} \quad (13)$$

A Equação 12 é plotada juntamente com os dados experimentais na Figura 25

Figura 25 – Absorbâncias obtidas a partir da Equação 12 e absorbâncias experimentais plotadas versus o tempo de reação



Fonte: Própria

Os dados das constantes da Equação 10 e 11 são expostos na Tabela 8. Para o gráfico da Figura 24 (reação de Fenton) obteve-se a constante de velocidade, $K_{v,1}$ igual a $-0,0355 \text{ h}^{-1}$. A constante de velocidade, $K_{v,i}$, para a reação Foto-Fenton (Figura 25) foi exposta na

Tabela 9. Inicialmente a constante de velocidade para a reação Foto-Fenton é muito alta e pouco a pouco vai se tornando pequena, portanto, no primeiro instante a degradação é muito rápida, indicativo de que a degradação depende da quantidade de corante presente na solução.

Tabela 8 – Dados dos coeficientes lineares e angulares para as Equações 10 e 11

a	b (h^{-1})	A	B (h^{-1})
$0,2446 \pm 0,0102$	$-0,0355 \pm 0,0031$	$-1,1357 \pm 0,1141$	$-0,7232 \pm 0,0429$

Tabela 9 – Coeficientes angulares em função do tempo para os dados da Figura 25

Tempo (h)	$K_{v,i}$ (Abs h ⁻¹)
0	-0,23231
0,5	-0,16182
1	-0,11271
1,5	-0,07851
2	-0,05469
2,5	-0,03809
3	-0,02653
4	-0,01287
5	-0,00625

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos de degradação em 525 nm, no intervalo de 3,0 horas, para a reação de Fenton (51,1%) e Foto-Fenton (89,2%), a reação Foto-Fenton se apresentou muito superior em termos cinéticos na degradação do corante estudado. Isso com um incremento pequeno de artifícios, que foi a implementação do reator de radiação ultravioleta, tornando viável o seu emprego, como também a sua viabilidade devido ao custo relativamente baixo.

Com o emprego do planejamento fatorial, foi possível determinar as melhores condições experimentais (82,13 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 5453,0 mg L⁻¹ de H₂O₂) para a degradação do corante, como também, analisar os efeitos individuais e suas interações, podendo concluir que as concentrações iniciais de Fe²⁺ (efeito: -16,81) e H₂O₂ (efeito: 12,60) são significantes, no entanto, suas interações (efeito: 2,98) não.

Todos os valores de degradação do corante padrão realizados no planejamento fatorial convergiram para um valor de $93,6 \pm 1,5\%$ após 5,0 horas de reação, sendo inferior quando comparado ao resíduo que teve 96,08% para o mesmo tempo de reação. O resíduo obteve degradação máxima em 8,0 horas, alcançando 98,96%.

Embora não tenha tido total degradação do resíduo no tempo de 10 horas, após 2 dias foi possível verificar degradação completa do resíduo, restando apenas bandas característica do NaNO₂.

A reação Foto-Fenton apresentou cinética de degradação muito superior quando comparada a reação de Fenton, tendo a reação Foto-Fenton descrito um função exponencial, enquanto que a reação de Fenton um função de primeira ordem (linear).

6 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. S.; EIRAS, S. de P. Avaliação do emprego de 8-hidroxiquinolina e mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para a determinação de íons Al^{3+} . **Horizonte Científico**. v. 2, n. 2, p. 1 – 15, Dez. de 2008.
- BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p. 1 – 16, 2013.
- BARROS, A. L. de. **Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por processos oxidativos avançados**. 2014. 100 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de química analítica e físico-química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE. 2014.
- BAUTITZ, I. R. **Degradação de fármacos por processo foto-Fenton e ferro metálico**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista. Araraquara – SP. 2010.
- BENATTI, C. T.; COSTA, A. C. S da; TAVARES, C. R. G. Characterization of solids originating from the Fenton's process. **Journal of Hazardous Materials**. p. 1246 – 1253, v. 163, 2009.
- BRITO, N. N. de; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2008. Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes Série P+L. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/tintas.pdf>. Acesso em: 08 de Janeiro de 2018.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, 1896-1899, 2007.
- COSTA FILHO, B. M. et al. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**. v. 174, p. 71 – 78, 2016.
- CRUZ, L. H. da. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados na degradação de poluentes emergentes (Fármacos)**. 2012. 152 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. 2012.
- DIAS JÚNIOR, J. F. **Desenvolvimento e validação de um método espectrofotométrico para determinação de dapsona em formas farmacêuticas sólidas**. 2017. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Departamento de Química e Física. Universidade Federal da Paraíba. Areia – PB. 2017.
- FATTA, D. et al. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **Trends in analytical chemistry**. v. 26, n. 6, 2007.

GUADANINI, A. T. G. et al. **Utilização do processo Fenton homogêneo para descontaminação de um efluente da indústria têxtil**. 2014. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET. Belo Horizonte – MG. 2014.

HALLING-SØRENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. **Chemosphere**. v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. **Water Research**. v. 40, p. 2259 – 2266, 2006.

INCE, N. H.; "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical in photochemical dye degradation. **Water Research**. v.33,p. 1080-1084,1999.

JOÃO, W. da S. J. **Descarte de medicamentos**. 2011. Disponível em: http://www.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/132/014a016_artigo_dr_walter.pdf. Acesso em: 03 de Janeiro de 2018.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**. v. 35, p. 402 – 417, 2009.

KOSLOWSKI, L. A. D.; LICODIEDOFF, S.; RIELLA, H. G. Tratamento de um efluente modelo têxtil via reação de Fenton. **Holos**. v. 4, p. 25 – 35, 2016.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEITE, L. C. **Tratamento de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados (POAs)**. 2014. 34 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Química industrial). Centro de Ciências e Tecnologias. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande – Pb. 2014.

LI, J. et al. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo e Fenton processes. **Chemosphere**. v. 146, p. 442 – 449, 2016.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de efluente têxtil pela reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 973-980, 2013.

MACHULEK JÚNIOR, A. et al. Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. **Intech**. p. 271 – 292, 2012.

MANAHAN, S. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

MARINHO, C. C.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A. Gerenciamento de resíduos químicos de laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do Laboratório de Limnologia da UFRJ. **Ecl. Química**, São Paulo, v. 36, p. 85 – 103, 2011.

MARQUES, R. G.; PEREIRA, C. A. A.; NAVA, M. R. **Tratamento de resíduos gerados no laboratório de pesquisa – fotodegradação do corante reactive red 195**. In: Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR-DV, 3, 2015, Paraná. Disponível em: <http://revistas.utfpr.edu.br/dv/index.php/CCT_DV/article/download/1392/853>. Acesso em: 09 Jul. de 2018.

MORAES, S.G., FREIRE, R. S., DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**. Campinas, v. 40 p. 369 – 373, 2000.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S. Contaminantes Emergentes. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro, 1ª trimestre de 2013.

MOURA, K. F. de. **TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2013.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, 400-408, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**. v. 36, n. 1, p. 123 – 130, 2013.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. **Dyes and pigments**. v. 61, p. 121 – 139, 2004.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: Uma revisão. **Holos**. v. 5, p. 98 – 106, 2013.

POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton**. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 2016.

ROCHA, F. R. P.; TEXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**. v. 64, p. 217 – 222, 2005.

SKOOG et al. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SYCHEV, A.Y.; ISAK, V.G. Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. **Russ. Chem. Rev.** v. 64. 1105-1129, 1995.

SOARES, P. A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**. v. 152, p. 120 – 131, 2015.

TEKBAS, M. YATMAZ, C. H. BEKTAS, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, 594–602, 2008

TIBURTIUS, E. R. L. **Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX) via processos oxidativos avançados**. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. 2004.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**. v. 100, p. 184-189, 2014.

TROVÓ, A. G.; GOMES JÚNIOR, O.; MACHADO, A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy**, Índia, p. 1 – 9, 2013.